

**DENTAL ADHESIVE SET**

**Patent number:** JP6227934  
**Publication date:** 1994-08-16  
**Inventor:** YAMAMOTO NAOKI; others: 02  
**Applicant:** MITSUBISHI RAYON CO LTD  
**Classification:**  
- international: A61K6/00; C09J4/00; C09J4/02  
- european:  
**Application number:** JP19930013727 19930129  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP6227934**

**PURPOSE:** To provide an adhesive set improving the adhesivity of dental repairing materials to the surface of tooth.

**CONSTITUTION:** The dental adhesive set comprises the combination of a dental adhesive with a tooth surface-treating agent comprising a solution containing FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub> or FeSO<sub>4</sub>, the dental adhesive containing one or more kinds of monofunctional radically polymerizable unsaturated monomers, one or more kinds of multifunctional radically polymerizable unsaturated monomers, and a compound produced by partially adding oxygen to a trialkyl borane as main components.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-227934

(43) 公開日 平成6年(1994)8月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 6/00		A 7019-4C		
C 0 9 J 4/00	J B G	7921-4J		
4/02	J B T	7921-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-13727

(22) 出願日 平成5年(1993)1月29日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 山本 直己

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 位下 仁

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山崎 宏子

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 歯科用接着剤セット

(57) 【要約】

【目的】 歯科修復材料の歯牙表面への接着性を向上させる接着材セットを提供する。

【構成】 単官能ラジカル重合性不飽和モノマーの1種以上、多官能ラジカル重合性不飽和モノマーの1種以上、及びトリアルキルボランに部分的に酸素を付加させた化合物を主成分として構成される歯科用接着剤と、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$  又は  $\text{FeSO}_4$  を含有する溶液からなる歯牙表面処理剤との組合せからなる歯科用接着剤セット。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単官能ラジカル重合性不飽和モノマーの1種以上、多官能ラジカル重合性不飽和モノマーの1種以上、及びトリアルキルボランに部分的に酸素を付加させた化合物を主成分として構成される歯科用接着剤と、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$  又は  $\text{FeSO}_4$  を含有する溶液からなる歯牙表面処理剤との組合せからなる歯科用接着剤セット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、歯科治療等において生体歯牙組織に該組織を修復する材料（金属材料、有機高分子材料、セラミックス材料等）を接着させる際に歯牙表面に適用する歯牙表面処理剤と、接着剤との組合せからなる歯科用接着剤セットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、歯科治療において歯牙表面へ接着剤を適用する際に接着性を高めるために歯牙表面を  $\text{FeCl}_3$  溶液で前処理することが知られている（J. Dent. Res., 57, 4, 551, 1978）。

【0003】 また、発火性の高いトリアルキルボランを、部分的に酸素を付加させることで安定化し、象牙質コラーゲンへのメチルメタクリレートのグラフト重合開始剤として用いることも公知である（特公昭51-37092号公報）。

【0004】 さらに、接着性モノマーとして4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物をトリアルキルボランの部分的酸素付加物で重合硬化させる接着性組成物も提案されているが（特開昭63-111861号公報）、いずれにしても、十分な接着強度を発現させるには至っていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 即ち、従来は水分とコラーゲンとが50%以上を占める特殊な被着面である象牙質に対して臨床上、十分な接着強度の発現を達成できる接着剤セットは知られていない。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記現状に鑑み鋭意検討した結果、歯牙組織に歯牙組織修復材料を接着させるに際し、予め  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$  又は  $\text{FeSO}_4$  を含有する溶液で歯牙表面を前処理することにより、 $\text{Fe}$  イオンが残存し、この  $\text{Fe}$  イオンによって接着剤中のトリアルキルボランの部分的酸素付加物がラジカル重合性不飽和モノマーを効果的に象牙質のコラー

ゲンにグラフト重合して、象牙質に対する十分な接着強度を発現させることを見出し本発明を完成した。

【0007】 すなわち、本発明によるトリアルキルボランの部分的酸素付加物を含む接着剤と  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$  又は  $\text{FeSO}_4$  を含有する歯牙表面処理剤とを歯科用接着剤セットとして組合せて初めて従来技術の課題であった象牙質への接着力不足を解決し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】 即ち、本発明の要旨は、単官能ラジカル重合性不飽和モノマーの1種以上、多官能ラジカル重合性不飽和モノマーの1種以上、及びトリアルキルボランに部分的に酸素を付加させた化合物を主成分として構成される歯科用接着剤と、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$  又は  $\text{FeSO}_4$  を含有する溶液からなる歯牙表面処理剤との組合せからなる歯科用接着剤セットにある。

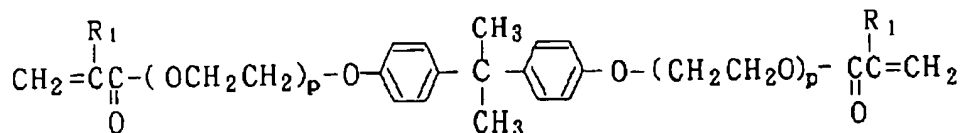
【0009】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の歯科用接着剤セットは歯科用接着剤と歯牙表面処理剤との組合せからなる。歯科用接着剤はラジカル重合性不飽和モノマーと、トリアルキルボランに部分的に酸素を付加させた化合物とを主成分として構成される。

【0010】 ラジカル重合性不飽和モノマーとしては、単官能性のものと多官能性のものそれぞれ1種以上を組合せて用いる。単官能性不飽和モノマーとしてはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、（メタ）アクリロイルオキシアルキレンホスフェート等のビニル系モノマーを例示できる。中でも、メチルメタクリレート及びメタクリロイルオキシエチルホスフェートが好適である。

【0011】 多官能性不飽和モノマーとしてはエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールユニットが2～20のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリレート、下記一般式で示される多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。

## 【0012】

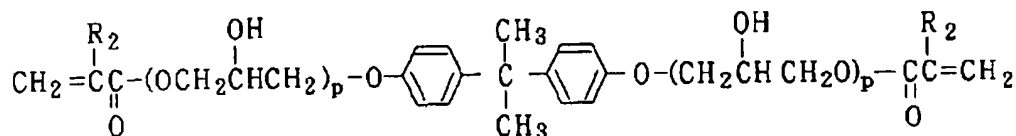
## 【化1】



（式中、 $\text{R}_1$  は水素またはメチル基を示し、 $p$  は1～20の整数を示す。）

【0013】

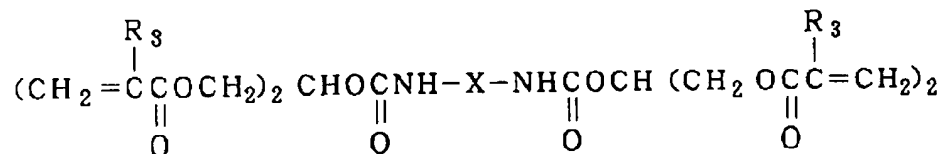
\* \* 【化2】



(式中、 $\text{R}_2$  は水素またはメチル基を示し、 $p$  は1~20の整数を示す。)

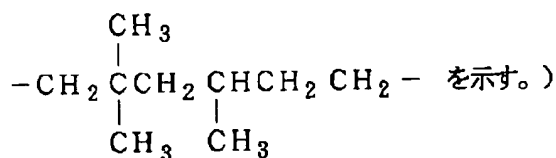
【0014】

※ ※ 【化3】



(式中、 $\text{R}_3$  は水素またはメチル基を示し、互いに同一であっても

よく、異なってもよい。Xは炭素数1~6のアルキレン基または



【0015】これらの中では2, 2'-ビス〔4-(メタクリロイルオキシ)フェニル〕プロパン及び2, 2'-ビス〔4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパンが好ましい。これらの単官能性モノマーと多官能性モノマーの使用割合は特に限定されないが、接着強度の点から1:1程度が好ましい。

【0016】本発明で用いられるトリアルキルボランに部分的に酸素を付加させた化合物は重合開始剤として作用するものであり、一般式 $\text{R}'_3\text{B}$  ( $\text{R}'$  は炭素原子数1~5のアルキル基)で示されるトリアルキルボラン1.0モルに対して、酸素を0.3~0.9モルの範囲で部分的に付加させた化合物が好適である。

【0017】一般にトリアルキルボランは空気に触れると酸素との急激な反応により発火するため、取扱いにくい物質であるが、部分的に酸素を徐々に付加させてやることにより、安定な化合物とする方法が知られている(特公昭51-37092号公報)。

【0018】本発明のトリアルキルボランの部分的酸素付加物も、特公昭51-37092号公報に開示されている方法で調製することができる。酸素に対する安定性と接着強度とのバランスから、トリ-n-ブチルボランに酸素を0.5モル付加させた化合物が最も好ましい。

【0019】また、重合開始剤としての添加量は、単官能、多官能ラジカル重合性不飽和モノマーの合計重量に対し、1~10重量%が好適である。通常、上記ラジカル重合性不飽和モノマーと、トリアルキルボランの部分的酸素付加物を主成分として歯科用接着剤を調製する方法は、2液に区分していた両者を使用直前に常温で混合

して、接着剤とする方法などが例示できる。

【0020】次に、本発明で用いられる歯牙表面処理剤について説明する。歯牙表面処理剤は $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 又は $\text{FeSO}_4$ を含有する溶液からなるものである。中でも、接着強度の点から $\text{FeCl}_3$ が最も好ましい。

【0021】これらの鉄塩を含む溶液で象牙質表面を前処理することにより、 $\text{Fe}$ イオンが残存し、接着剤中のトリアルキルボランの部分的酸素付加物がラジカル重合性不飽和モノマーを効果的に象牙質のコラーゲンにグラフト重合するように作用する。その結果、象牙質に対する十分な接着強度を発現できる。

【0022】これらの鉄塩はそれらを溶解可能な溶媒と混合して用いられる。溶媒としては、水、アルコールが用いられる。アルコールとしては低級アルコールが好ましく、生体で使用することを考慮すればエタノールがさらに好ましい。

【0023】鉄塩の配合量は溶媒100重量部に対して1~20重量部とすることが好ましく、1.5~10重量部の範囲がさらに好ましい。この範囲を越えると、歯牙に対する接着性が著しく劣ることとなる。

【0024】本発明に用いる歯牙表面処理剤は上記の鉄塩および溶媒を主成分として構成されるが、必要に応じて水溶性ポリマー(例えばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース等)を配合することもできる。さらに該鉄塩と反応しない酸化合物(例えば、リン酸、クエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、乳酸、ポリリン酸)等の添加剤の配合も可能である。

【0025】次に、上記のように構成した本発明の歯科用接着剤セットを用いて生体歯牙組織を修復する場合につき、説明する。

【0026】まず、患者の歯牙の欠損部分を $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 又は $\text{FeSO}_4$ を含有する溶液からなる歯牙表面処理剤で数十秒ないし数分間処理した後、処理面を水洗、乾燥する。ついでその部分に、あらかじめ使用直前に室温で混合した接着剤を塗布する。ついでコンポジットレジン等の修復材を充填し、修復材を硬化させるために必要に応じて可視光などを照射する。これにより修復材を生体歯牙組織に接着させることができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】（接着試験片の作成および接着力の測定方法）抜歯直後の新鮮な牛前歯の象牙質面を切り出し、JIS規格No. 1000耐水研磨紙を用いて水流下で研磨した後、歯牙表面処理剤で30秒間表面を処理した。水洗した後、エアーで乾燥し、内径6mm（外径13mm）の円孔の開いたセロハンテープをはった。次いで使用直前に混合して調製した歯科用接着剤を円孔に塗布した後、内径約5mm高さ5mmのシリコンリングを設置し、このシリコンリング内に市販の修復材（（株）ジーシー社製グラフトLC）を高さが約3mmになるように充填した。接着剤および修復材は可視光線（（株）ジーシー社製GCライト）を60秒照射した後に室温に1時間放置することにより硬化させた。その後、シリコンリングを取り去り、歯牙表面に修復材が接着した試験片を得た。この試験片を10個作成し、該接着試験片全体を37℃の水中に1日間保存した後、直径6mmのアクリル棒を突合せ法により接着し、下記条件下で引っ張り試験を実施して接着強度を測定した。

引っ張り試験機：東洋ボールドウィン社製テンシロン

クロスヘッドスピード：0.5mm/min

【0029】実施例1

メチルメタクリレート（以下MMAと略記する）50重

量部、2，2'-ビス〔4-（メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル〕プロパン（以下Bis-MEPPと略記する）50重量部に対しトリn-ブチルボランに0.5モルの酸素を付加させた化合物5重量部を使用直前に混合して接着剤として用いた（以下接着剤L-1と略記する）。歯牙表面処理剤として $\text{FeCl}_3$  5重量部、クエン酸10重量部、水100重量部の混合溶液を調製して用いた（以下、歯牙表面処理剤S-1と略記する）。接着試験片の作成および接着力の測定方法に従って象牙質接着強度を測定したところ、象牙質接着強度は $183\text{kg/cm}^2$ であった。

【0030】比較例1

実施例1の歯牙表面処理剤S-1から $\text{FeCl}_3$ を除去したものをを用い、それ以外は、実施例1と同様にして接着剤L-1と組合せて象牙質接着強度を測定したところ、 $24\text{kg/cm}^2$ であった。

【0031】比較例2

MMA 50重量部、Bis-MEPP 50重量部及び過酸化ベンゾイル1重量部からなるものをA液、一方、MMA 50重量部、Bis-MEPP 50重量部及びN，N-ジメチルアミノ-プトルイジン1重量部からなるものをB液として、A液とB液を等量ずつ使用直前に混合して接着剤として用い、それ以外は、実施例1と同様にして、歯牙表面処理剤S-1と組合せて象牙質接着強度を測定したところ、 $37\text{kg/cm}^2$ であった。

【0032】実施例2～6

表1に示したラジカル重合性不飽和モノマーとトリアルキルボランの部分的酸素付加物を直前に混合したものを接着剤L-2～L-4とした。又、 $\text{FeCl}_3$ の代りに $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$ を用いる以外はS-1と同様にして混合溶液（それぞれ歯牙表面処理剤S-2及びS-3）を調製した。

【0033】歯牙表面処理剤と接着剤の組み合わせを表2のものとし、それ以外は、実施例1と同様にして象牙質接着強度を測定し、その結果を表2に示した。

【0034】

【表1】

表 1

接着剤	ラジカル重合性不飽和モノマー組成	トリアルキルボランの部分的 酸素付加物*
L-2	Bis-GMA 60部 MMA 40部	トリn-ブチルボラン 5部
L-3	Bis-MEPP 50部 MMA 40部 PM-1 10部	トリn-ブチルボラン 5部
L-4	Bis-MEPP 50部 MMA 50部	トリn-プロピルボラン 5部

Bis-GMA : 2, 2'-ビス〔4-(3-メタクリロイルオキシ  
-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン  
PM-1 : メタクリロイルオキシエチルホスフェート

\*) トリアルキルボラン1モルに対し、0.5モルの酸素を付加した  
もの

【0035】

\* \* 【表2】

表 2

	接 着 剤	歯牙表面処理剤	象牙質接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例2	L-2	S-1	173
" 3	L-3	"	181
" 4	L-4	"	179
" 5	L-1	S-2	180
" 6	"	S-3	175

【0036】

【発明の効果】本発明によるトリアルキルボランの部分  
的酸素付加物を含む接着剤とFeCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>又

はFeSO<sub>4</sub>を含有する歯牙表面処理剤とを組み合わせ  
た歯科用接着剤セットは歯科修復材料の象牙質への接着  
強度を向上させることができる。